

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 033 363 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.09.2000 Patentblatt 2000/36

(51) Int Cl.7: **C07C 233/18, A61K 7/08**

(21) Anmeldenummer: **99115402.2**

(22) Anmeldetag: **04.08.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **02.03.1999 DE 19908944**

(71) Anmelder: **Goldschmidt Rewo GmbH & Co. KG
36392 Steinau (DE)**

(72) Erfinder:

- **Hohn-Stöcker, Elke
36381 Schlüchtern (DE)**
- **Möller, Christl
36396 Steinau an der Strasse (DE)**
- **Bayle, Patrice
27950 St. Marcel (FR)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Verdickungsmitteln auf Basis von
Fettsäure-monoisopropanolamid, ihre Verwendung und diese enthaltende Zubereitungen**

(57) Die Erfindung betrifft Verdickungsmittel auf Basis von Fettsäure-monoisopropanolamid, welche mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid verethert sind, sei-

ne Verwendung in tensidische Formulierungen und Formulierungen mit einem wirksamen Gehalt an diesen Verdickungsmitteln.

EP 1 033 363 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verdickungsmittel auf Basis von Fettsäure-monoisopropanolamid, welche mit Ethylen-oxid und/oder Propylenoxid verethert sind, seine Verwendung in tensidische Formulierungen und Formulierungen mit einem wirksamen Gehalt an diesen Verdickungsmitteln.

[0002] Flüssige Detergentienmischungen für Haushalt und Industrie wie insbesondere Geschirrspülmittel, Waschmittel, Reinigungsmittel, Reinigungsgele für den Sanitärbereich; für kosmetische Produkte wie beispielsweise Haar-Shampoos, Duschgele und Flüssigseifen weisen in der Praxis häufig nicht die gewünschte viskose Konsistenz auf, was einmal aus anwendungstechnischem Aspekt nachteilig ist, insbesondere aber bei Produkten der persönlichen Anwendung in Körperreinigung, Körperpflege und Kosmetik als unvorteilhaft kritisiert wird.

[0003] Bei einer zu geringen Viskosität ist die ausreichend geringe Dosierung nicht ganz einfach, der Kontakt und die Verweilzeit/Einwirkungszeit auf den jeweiligen Oberflächen ist zu kurz und bei der manuellen Anwendung im persönlichen Bereich neigen die Produkte dazu, zwischen den Fingern zu verlaufen.

[0004] Es wurden daher in der Vergangenheit eine Vielzahl von Verdickungsmitteln für tensidische Zubereitungen vorgeschlagen, wie beispielsweise Fettsäureamide auf Basis von Dialkanolaminen wie Diethanolamin (US-A-3.556.711). Diese sind jedoch aufgrund der potentiellen Nitrosaminbildung und des damit verbundenen cancerogenen Potentials nicht mehr allgemein akzeptabel. Verdickungsmittel auf Basis von Fettsäuren und Monoisopropanolamin weisen diesen Nachteil zwar nicht auf, jedoch tritt ihre verdickende Wirkung erst bei erhöhten Amidkonzentrationen auf, und sie erreichen ihre maximale /optimale Verdickungswirkung nur bei Mitverwendung genügend hoher Mineralsalz-mengen. Grosse Mengen an Mineralsalzen sind aus anwendungstechnischer Sicht nicht erwünscht, da sie Korrosionsprobleme bei der Lagerung bereiten können und bei niedrigen Temperaturen weniger stabile Formulierungen ergeben. Üblicherweise sind die Monoisopropanolamide der allgemein verwendeten Fettsäuren pastös oder fest, dies stellt ebenfalls ein Hindernis bei der Anwendung dar, da ein erhöhter Energiebedarf zur Einarbeitung in Formulierungen erforderlich ist.

[0005] In der EP-B-0 574 277 wird die Verwendung des Monoisopropanolamids der Isostearinsäure als Verdickungsmittel vorgeschlagen. Dieses weist eine Verbesserung der verdickenden Eigenschaften bereits in geringen Mengen und bei verminderten Mineralsalzkonzentrationen auf. Das Produkt ist ausserdem flüssig und relativ leicht bei Raumtemperatur (RT) zu verarbeiten.

[0006] Aus anwendungstechnischer Sicht ist damit ein wesentlicher Fortschritt erzielt worden, jedoch sind diese Verbindungen hinsichtlich ihrer Lagerstabilität, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, noch verbesserungsbedürftig.

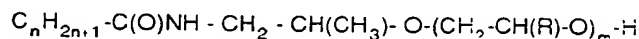
[0007] Es hat sich nämlich gezeigt, dass im Laufe der Lagerung feste Anteile aus dem anfangs klaren Produkt sedimentieren und sich als fester Bodenbelag absetzen. Vor der Anwendung müssen diese daher erst aufgeschmolzen und durch intensives Rühren wieder homogenisiert werden. Die Verwendung sowohl des dekantierten klaren als auch des festen Anteils allein erreichen in ihren Einzelwirkungen nicht die Gesamtwirkung.

[0008] Daneben bedeutet diese Vorgehensweise natürlich einen unerwünschten Ausbeuteverlust und/oder zusätzliche technische Aufwände für den Formulierer. Darüberhinaus ist die Gefahr nicht auszuschliessen, dass Lager- und/oder andere Probleme auch in den Endformulierungen auftreten können.

[0009] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, diese Probleme des bekannten Produktes zu vermeiden und seine Lagerstabilität sowohl bei Raumtemperatur als auch bei niedrigen Temperaturen zu verbessern.

[0010] Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch Umsetzung des Isostearinsäure-monoisopropanolamids sowie des Canolafettsäure-monoisopropanolamids mit Propylenoxid und/oder Ethylenoxid diese Aufgabe gelöst werden kann.

[0011] Ein Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher n = 13 bis 17, insbesondere ein Isostearoylrest oder ein Canolafettsäurerest. R = H, CH₃ und m einen Wert von 1,5 bis 5,5 insbesondere 2,5 bis 4,0 annehmen kann.

[0012] Die Amidbildung der ersten Stufe kann nach den bekannten Herstellungsverfahren von Amiden erfolgen. Vorzugsweise wird das in der EP-B-0 574 277 beschriebene Verfahren benutzt, bei dem man eine stöchiometrische Menge oder einen leichten Überschuss (ca. 1,1 mol) an Isopropanolamin (auch 1-Amino-2-propanol, 2-Hydroxypropylamin, Monoisopropanolamin oder kurz MIPA genannt) zu der auf 40-70 °C vorgewärmten und mit Antioxidans vorbehandelten Isostearinsäure oder der Canolafettsäure zugibt und die Temperatur auf 90 bis 110 °C steigen lässt. Danach werden als Katalysator 2-5 Gew.-Teile Phosphorsäure/ 10.000 Gew.-Teile Isostearinsäure oder der Canolafettsäure eingetragen und die Temperatur auf 145-170 °C erhöht. Sobald die Säurezahl der Mischung kleiner als 5 (mg KOH/g) ist, wird eine zweite Menge Antioxidans hinzugegeben und bei vermindertem Druck von 4-1,9x10³ Pa die

Reaktion vervollständigt und der verwendete Überschuss an MIPA entfernt.

[0013] Die anschliessende Ethoxylierung und/oder Propoxylierung wird bei ca 150-170 °C im alkalischen Medium durchgeführt.

[0014] Der mittlere Propoxylierungs- bzw. Ethoxylierungsgrad (n) dieser Homologengemische entspricht dem Verhältnis der Stoffmengen Ethylenoxid/Propylenoxid und Isostearinsäuremonoisopropanolamid oder Canolafettsäuremonoiso-propanolamids, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird.

[0015] Die erfindungsgemässen Verdickungsmittel sind mit fast allen in der Kosmetik, Haar- und Körperreinigung und im Haushalt und in der Industrie für Reinigungszwecke und im Sanitärbereich üblicherweise verwendeten oberflächenaktiven Verbindungen verträglich. Die Verbindungen können einzeln oder als Mischungen verwendet werden und sind beispielsweise mit anionischen, nichtionischen und amphoteren Tensiden wie Alkali-, Ammonium- oder Magnesium-Alkylsulfaten bzw. Alkylethersulfaten, sekundäre Alkylsulfonate, Alkali- α -Olefinsulfonate, Sulfosuccinaten, Acylisethionaten, Sarkosiden, Tauriden, Alkylpolyglukosiden, Ethercitrat, Carboxylaten, Ethercarboxylaten, Alkylamidethersulfaten, sowie Ethoxylaten von Fettalkoholen, Glyceriden, Ölen, Fettsäuren aber auch Fettsäureestern, Aminoxyden, Alkylbetainen, Alkylamidobetainen, Propionaten, Glycinaten, Acetaten und Sulfobetainen und Natrium-, Kalium- oder Triethanolaminseifen verträglich.

[0016] Die erfindungsgemässen viskositätssteigernden Mittel werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis ca 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 bis 3,0 Gew.-%, bezogen auf Gesamtformulierung, mitverwendet. Ihr wirksamer Anteil ist abhängig von der Art und der Menge der jeweiligen Tenside oder deren Mischungen und kann durch wenige einfache orientierende Versuche in Kombination mit den mitverwendeten Mineralsalzen optimiert werden.

[0017] Als Mineralsalze werden insbesondere die Chloride oder Sulfate der Alkali- oder Erdalkalimetalle in Mengen von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, mitverwendet.

[0018] Die nachstehend gegebenen Beispiele werden mit einer handelsüblichen Isostearinsäure durchgeführt, welche gemäss gaschromatisch ermittelter Analysenwerte die folgende mittlere Kettenlängenverteilung aufweisen:

C16	12,5%
C18-iso	70,6 %
C18	4,4 %
C18'	3,4 %
C18	9,4 %

[0019] Die mitverwendete Canolafettsäure ist eine handelsübliche Fettsäure, welche gemäss gaschromatisch ermittelter Analysenwerte die folgende mittlere Kettenlängenverteilung aufweisen:

C14	1,5 %
C 16	12,5%
C 18	4,5%
C18'	72,0 %
C 18"	9,5 %

[0020] Das mitverwendete Monoisopropanolamin ist ein handelsübliches Produkt mit einer Reinheit von 99 Gew.-%.

Beispiele

[0021] Die Herstellung des Monoisopropanolamids erfolgt gemäss Beispiel 1 der EP-B-0 574 277 aus

Isostearinsäure	668 g
Monoisopropanolamin	185 g
Phosphorsäure (85 %ig)	0,24 g
2,6-Di-tert-butyl-p-kresol (Antioxidans)	1,92 g

nach den dortigen Angaben.

Analysendaten:	
Aussehen bei 20 °C	klare Flüssigkeit, neigt bei Lagerung zur Eintrübung
Farbe Gardner	5
Säurezahl mg KOH/g	0.5
% fr. Amin	0.6
pH Wert, 1 %ig (Wasser/Isopropanol, 1:1)	8.6

[0022] Die Umsetzung mit Ethylenoxid bzw. Propylenoxid wurde im direkten Anschluss vorgenommen, die Anlagerung erfolgt bei 150-170 °C im alkalischen Medium nach den bekannten Verfahren.

Beispiel 1

[0023] ca 3,5 EO Anlagerung

[0024] 366 g des Reaktionsprodukts Beispiel 1 aus EP-B 0 574 277

154 g Ethylenoxid

Analysendaten :	
Aussehen bei 20 °C	klare Flüssigkeit
Farbe Gardner	2
Esterzahl mg KOH/g	18,7
Hydroxylzahl mg KOH/g	126,9

Beispiel 2

[0025] Anlagerung 2.9 EO

366 g des Reaktionsproduktes Beispiel 1 aus EP-B 0 574 277

128 g Ethylenoxid

Analysendaten:	
Aussehen bei 20 °C	klare Flüssigkeit
Farbe Gardner	2,3
Esterzahl mg KOH/g	20,1
Hydroxylzahl mg KOH/g	137,1

Beispiel 3

[0026] Anlagerung von 5 EO

[0027] 366 g des Reaktionsproduktes aus Beispiel 1 der EP-B 0 574 277 220 g Ethylenoxid

Analysendaten:	
Aussehen bei 20 °C	klare Flüssigkeit
Farbe Gardner	2
Esterzahl mg KOH/g	19,1
Hydroxylzahl mg KOH/g	119

Beispiel 4

[0028] Anlagerung von 1,5 PO

[0029] 366 g des Reaktionsproduktes aus Beispiel 1 der EP-B 0 574 277 87,1 g Propylenoxid

Analysendaten:	
Aussehen bei 20 °C	klare Flüssigkeit
Farbe Gardner	3

Beispiel 5

[0030] Anlagerung von 5 PO

[0031] 366 g des Reaktionsproduktes aus Beispiel 1 der EP-B 0 574 277

290 g Propylenoxid

Analysendaten:	
Farbe Gardner	2,6
Esterzahl mg KOH/g	27,7
Hydroxylzahl mg KOH/g	122

Beispiel 6

[0032] 311 g Canolafettsäure

90 g MIPA

132 g Ethylenoxid

Analysendaten:	
Farbe Gardner	2,6
Säurezahl	4,1

Anwendungstechnische ErgebnisseLagerstabilität

[0033] Bei vorzugsweise normalen (Raumtemperatur von ca 20 °C) und niedrigen Temperaturen (< 10 °C) von Produkten mit variierendem EO/PO-Gehalt liegt die Lagerstabilität bei ca. 4-6 Monaten. Bei höheren Temperaturen von ca. 50-60 °C liegt die Lagerstabilität bei ca. 1 Monat.

Verdickungswirkung

[0034] Beispielsrezepturen in Anlehnung an EP-B- 0 574 277.

Tensid Mischung Viskositätstest	Nr. 1	Nr.2	Nr. 3
Sodium Laureth Sulfate (NLES)	10 % *	10 % *	10 %*
Isostearins.MIPA	2 %	-	-
Isostearins.MIPA + 3,5 EO	-	2 %	-
Isostearins. MIPA + 2,9 EO	-	-	2 %
Natriumchlorid	1 - 5 %	1-5 %	1 -5 %
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100
Citronensäure zur pH Wert Einstellung auf ca 6,0			

*(jeweils auf Feststoff ber.)

Verdickungswirkung

[0035] Beispielsrezepturen in Anlehnung an die Tensidmischung der EP-B 0 574 277

EP 1 033 363 A1

Viskositätstest	Nr. 1	Nr.2	Nr. 3
Sodium Laureth Sulfate (NLES)	10 % *	10 % *	10 % *
Canolafetts.MIPA	2 %	-	-
Canolafetts.MIPA + 3,0 EO	-	2 %	-
Natriumchlorid	1 - 5 %	1-5 %	1 -5 %
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100

[0036] Citronensäure zur pH Wert Einstellung auf ca 6,0

[0037] Viskositäten der Testreihe nach Brookfield in mPa*s. bei 20 °C:

% NaCl- Gehalt	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	4,5
Rez. Nr 1	92	1500	14400	28100	28100	7550	1750
Rez. Nr 2	28	44	432	3970	14400	31300	39200
Rez.Nr 3/NLES	-	-	28	-	660	12500	23300

Ide Flüssigseifen

[0038]

mit unterschiedlichen Co-Tensiden	Nr. 1	Nr. 2
Natriumlaurylethersulfat	10 % *	10 % *
Disodium Laureth Sulfo succinate	2 % *	-
Sodium Cocoamphoacetate	-	2 % *
Isostearins. MIPA** + 3 EO	1,5 % *	1,5 % *
Wasser	ad 100	ad 100
Citronensäure zur pH Wert Einstellung auf ca 5,5		

* (jeweils auf Feststoff ber.):

** Monoisopropanolamid

Viskositäten bei 20°C, nach Brookfield		Rez. Nr.1	Nr. 2
% NaCl Zusatz	1,5	28 mPas	2000 mPas
	1,7	40 mPas	4900 mPas
	3,2	1820 mPas	
	3,5	6350 mPas	

Flüssigseife mit konditionierendem Zusatz, hautglättend

[0039]

Cocamidopropyl Betain, 45 %	10 %
NLES 2 EO, 28 %	35 %
Isostearins. MIPA+ 3EO	2,0 %
Ricinoleamidopropyltrimonium Methosulfate	1,5 %
Wasser	ad 100 %

[0040] Citronensäure zur pH-Wert Einstellung auf ca. 5,5

Konservierungsmittel, Farbe, Parfüm n.B.

Viskosität bei 20 °C, nach Brookfield ca 3000 mPas mit ca. 1,5 % NaCl Schaumkraft nach Ross Miles 140/135 mm

Extrem mildes Baby Shamooo. frei von NLES

[0041]

5	Cocamidopropyl Betain, 45 %	12 %
	Disodium Laureth Sulfosuccinate, 40 %	20 %
	Sodium Cocoamphoacetate, 40%	5 %
	Isostearins. MIPA+ 3 EO	2 %
10	PEG-200 Hydrogenated Glyceryl Palmate	4 %
	Wasser	ad 100 %

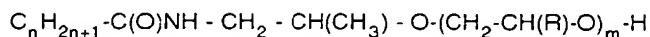
Citronensäure zur pH-Wert Einstellung auf 5.5

[0042] Viskosität bei 20 °C, nach Brookfield: ca. 5000 mPas

15 Schaumkraft nach Floss Miles: 130/120 mm

Patentansprüche

20 1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



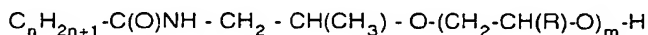
25 in welcher n = 13 bis 17, R = H, CH₃ und m einen Wert von 1,5 bis 5,5 annehmen kann.

2. Verbindungen der Formel 1, dadurch gekennzeichnet, dass m einen Wert von 2,5 bis 5,0 aufweist.

3. Verbindungen der Formel 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäure Isostearinsäure oder Canolafettsäure ist.

30 4. Verwendung einer wirksamen Menge einer Verbindung gemäss Anspruch 1 als Verdickungsmittel in einer mindestens ein oberflächenaktives Mittel enthaltenden Zubereitung.

35 5. Zubereitungen, in denen mindestens 80 Gew.-% des als Verdickungsmittel in tensidhaltigen Zubereitungen verwendeten Verdickers aus Verbindungen der Formel (I)



40 in welcher n = 13 bis 17, R = H, CH₃ und m einen Wert von 1,5 bis 5,5 annehmen kann.

6. Flüssige oder pastöse Zubereitungen, enthaltend

0,5-4,0 Gew.-Teile einer Verbindung gemäss den Ansprüchen 1 bis 3

45 1,0-5,0 Gew.-Teile Mineralsalz

10-25 Gew.-Teile mindestens eines Tensides

ad 100 Gew.-Teile Wasser und gegebenenfalls Konservierungsmittel, Parfümöle, Farbstoffe, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 5402

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 386 826 A (STAMICARBON) 12. September 1990 (1990-09-12) * Beispiel IV *	1-6	C07C233/18 A61K7/08
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199713 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 1997-140877 XP002139505 & JP 09 020740 A (KAWAKEN FINE CHEM CO LTD), 21. Januar 1997 (1997-01-21) * Zusammenfassung *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C07C A61K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Red. erhoben		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		6. Juni 2000	Pauwels, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (PdkC03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 5402

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0386826 A	12-09-1990	NL 8900539 A	01-10-1990
		AT 105280 T	15-05-1994
		DD 295342 A	31-10-1991
		DE 69008591 D	09-06-1994
		DE 69008591 T	22-09-1994
		DK 386826 T	06-06-1994
		ES 2052157 T	01-07-1994
		US 5124079 A	23-06-1992
JP 9020740 A	21-01-1997	KEINE	

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82